

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 01-093560

(43)Date of publication of application: 12.04.1989

(51)Int.Cl.
 C07C 69/86
 B01J 23/14
 B01J 27/232
 C07C 68/06
 // C07B 61/00

(21)Application number: 82-248967

(71)Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing: 05.10.1987

(72)Inventor: FUKUOKA SHINSUKE
 DEGUCHI RIYOUJI
 TOJO MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF DIARYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the objective compound in high yield and selectivity, by using a lead catalyst in the production of diaryl carbonate by the disproportionation of alkyl aryl carbonate into diaryl carbonate and dialkyl carbonate.

CONSTITUTION: A diaryl carbonate can be produced by the disproportionation of an alkyl aryl carbonate (preferably having 1W4C lower aliphatic group as the alkyl group and phenyl group or 7W15C substituted phenyl group as the aryl group) into a diaryl carbonate and a dialkyl carbonate in the presence of a lead catalyst (preferably metallic lead or neutral or basic lead compound, especially powdery lead, granular or powder alloy of lead and sodium, various lead oxides, lead hydroxides, lead carbonate, basic lead carbonates, etc.), usually at 50W400° C, preferably at 80W300° C. The objective carbonate is produced in high yield and selectivity without problems such as corrosion of the apparatus caused by the use of a Lewis acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A) 平1-93560

⑧ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑨ 公開 平成1年(1989)4月12日
 C 07 C 69/96 Z-6917-4H
 B 01 J 23/14 Z-8017-4G
 C 07 C 27/232
 C 07 C 68/06 Z-6917-4H
 // C 07 B 61/00 300 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑩ 発明の名称 ジアリアルカーボネートの製造法

⑪ 特 願 昭62-249967

⑫ 出 願 昭62(1987)10月5日

⑬ 発 明 者 福岡 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地1 旭化成工業株式会社内
 ⑭ 発 明 者 出口 陵 司 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地1 旭化成工業株式会社内
 ⑮ 発 明 者 東 條 正 弘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地1 旭化成工業株式会社内
 ⑯ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 清水 猛

明 細 書

1 発明の名称

ジアリアルカーボネートの製造法

2 特許請求の範囲

(1) 触媒媒の存在下にアルキルジアリアルカーボネートをジアリアルカーボネートとジアルキルカーボネートに不均化させることを特徴とするジアリアルカーボネートの製造法。

(2) 触媒媒が鉛および、中性または塩基性の鉛化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) アルキル基が炭素数1-4の低級脂肪族基である特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

(4) アリアル基がフェニル基または炭素数7-15の置換フェニル基である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジアリアルカーボネートの製造法に関する。さらに詳しくは、アルキルジアリアルカー

ボネートの不均化反応によるジアリアルカーボネートの製造法に関する。

(従来の技術)

アルキルフェニルカーボネートを不均化させてジフェニルカーボネートを得ることは既に知られている(特公昭58-48537号公報)。しかしながら、この方法では、ルイス酸およびルイス酸を生成する遷移金属化合物の中から選ばれた触媒を用いており、具体的には AlX_3 、 TiX_3 、 UX_3 、 VOX_3 、 VX_3 、 ZnX_3 、 FeX_3 、 SnX_3 (Xはハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、フリーロキシ基)が挙げられている。このようなルイス酸は、腐蝕の腐食等が大きく、工業的に実施するには問題があった。

さらに、ルイス酸とプロトン酸との混合物を触媒とする方法(特開昭60-173014号公報)も提案されているが、この方法は、ルイス酸に加えてプロトン酸を使用するため、腐食の問題は、より深刻になるばかりでなく、触媒の分離、回収

リアルカーボネート、ジリアルカーボネート、ジアルキルカーボネート、あるいはこれらの化合物の加水分解生成物（アルコール、芳香族ヒドロキノン化合物等）と反応したものであつてもよいし、反応に先立つて原料や生成物で加熱処理されたものであつてもよい。

これらの中で特に好ましい触媒は、粉末状鉛、炭酸鉛または粉末状の鉛-ナトリウム合金、各種酸化鉛類、水酸化鉛類、炭酸鉛および塩基性炭酸鉛類、亜ナマリ酸塩類および鉛酸塩類、酢酸鉛および塩基性酢酸鉛などである。

このような鉛または鉛化合物から成る触媒は、1種類でもよいし、2種類以上を混合して用いることもできる。

また、触媒量の使用量については特に制限はないが、通常、アルキルリアルカーボネートに対して0.00001～100倍モル、好ましくは0.001～2倍モルの範囲で用いられる。

本発明の触媒は、収率率、高選択率でリアルカーボネートを与える優れたものであり、さら

に、プロピル、ブチルなどの低級脂肪族基から成るリアルカーボネートは、その沸点が低いので、簡単に反応系から留去することができる。このような意味において、低級脂肪族基を有するリアルカーボネートが好ましく用いられる。

低沸点成分を効果的に留去するために、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや低級炭化水素ガスなどを反応系中に導入して、これらのガスに溶解させる方法や、減圧下に行う方法、およびこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。また、連続反応器の場合は、反応の界面積を増大させたり、界面更新を促進させるために、効果的な攪拌を行うことも好ましい方法であり、塔型反応器の場合は反応界面積の大きな塔盤にすることも好ましい方法である。

本発明の反応は、通常、50～1000℃、好ましくは80～600℃の範囲で行なわれる。また、反応時間は数分～数十時間の範囲で行なわれる。反応圧力も、減圧、常圧、加圧のいずれにおいて

に、これらの鉛および鉛化合物は、ルイス酸でもないし、ルイス酸を生成することのできる遷移金属化合物でもないで、ルイス酸の使用によつて惹起される装置の腐食等の問題点がないことも特徴である。

本発明の反応は、一般式(1)に示されるように平衡反応であるから、生成物であるリアルカーボネートまたはジアルキルカーボネートの少なくとも一方を反応系から除去していくことによつて、反応をよりよく進行させることができる。

本発明の反応は、通常、蒸気または蒸留で行なわれるので、生成物のうちの低沸点成分を留去しながら反応を進行させることが好ましい。原料および生成物の沸点は、通常、リアルカーボネート>アルキルリアルカーボネート>リアルカーボネート、またはリアルカーボネート>アルキルリアルカーボネート>リアルカーボネートであるので、生成物の一方を留去することは容易に行える。アルキル基がメチル、エチ

ルである。

本発明の方法は、連続式でも実施できるし、 batch 法を用いることもできる。batch 法を用いる場合は、低沸点生成物を溶媒の一部と共に留去することも好ましい方法である。このような溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、トリデカン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；塩化メタン、塩化エチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテルなどのエーテル類などが好ましく用いられる。

また、本発明の方法は、図分式、液液式、いす

れの方法でも実施できる。

(実施例)

次に、本発明を実施例によつて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

PbO 2g、メチルフェニルカーボネート 10g を少量の窒素気流下で 180℃ に 1 時間加熱することによつて、触媒の前処理を行つた。次いで、180℃ で 0.5 mmHg の減圧下に、未反応のメチルフェニルカーボネートの大部分を留去することによつて、淡黄色固体 2.5g を得た。これにメチルフェニルカーボネート 7.6g (0.5 モル) を加え、全量を攪拌装置、遠隔冷却器、背面より下部に通ずるガス導入口、温度計を設けた 200 ml 4 口フラスコに移した。反応液量を 80 ml/分 で導入しながら、攪拌下に 180℃ の油浴に浸漬することによつて反応を行つた。遠隔冷却器のジャケットには

90℃ の水を流し、副生するメタノールは留去しながら、メチルフェニルカーボネートをより生成するジフェニルカーボネートは、遠隔して反応器に戻すようにして反応を行つた結果を表 1 に示す。

表 1

反応時間(分)	メチルフェニルカーボネート反応率(%)	ジフェニルカーボネート	
		収率(%)	選択率(%)
30	56.6	56.2	99.3
60	74.5	73.7	99.2
120	85.6	84.7	99.1
180	90.8	89.9	99.0

実施例 2～11

PbO の代りに種々の鉛化合物または鉛を用いる以外は、実施例 1 と同様な方法によつて、メチルフェニルカーボネート (7.6g) からジフェニルカーボネートへの反応を行つた。2 時間後の反応結果を表 2 に示す。なお、これらの実施例において、触媒は 5 mmol または鉛として 5 当量を用いた。実施例 2 で用いた Pb-Na 合金は、Pb を

90 重量% 含むものである。また、実施例 2、3、7、8 および 9 では、触媒の前処理を行わずに直接反応を行つた。


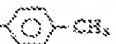
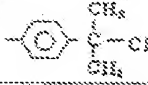
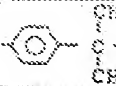


表 2

実施例	触 媒	メチルフェニルカーボネート反応率(%)	ジフェニルカーボネート	
			収率(%)	選択率(%)
2	粉末状 Pb	52.3	51.6	99.0
3	錠状 Pb-Na 合金	88.2	81.1	92.0
4	PbO ₂	86.5	85.7	99.1
5	Pb ₂ O ₃	82.3	81.4	98.9
6	Pb(OH) ₂	87.5	87.1	99.2
7	2PbCO ₃ ・Pb(OH) ₂	85.6	83.3	97.3
8	Pb(OAc) ₂ ・Pb(OH) ₂	84.5	82.0	97.0
9	Pb(OAc) ₂ ・3H ₂ O	85.0	82.0	96.5
10	Na ₂ PbO ₃	80.2	79.4	99.0
11	PbCO ₃	83.0	82.0	98.8

実施例 12～17

メチルフェニルカーボネートの代りに種々のア

表 3

実施例	R-O-C(=O)-Ar		ジアリールカーボネート	
	R	Ar	収率(%)	選択率(%)
12	C ₂ H ₅		74.5	98.5
13	n-C ₄ H ₉		78.2	97.0
14	CH ₃		86.0	99.0
15	CH ₃		88.5	98.8
16	CH ₃		84.0	97.5
17	CH ₃		85.8	97.5

ただし、実施例12および13においては、反応温度は210℃であり、還流冷却器には130℃の油を循環させた。

(発明の効果)

本発明によれば、鉛酸板を使用することにより、ジブリールカーボネートを高収率、高選択率で製造することができ、また、ルイス酸などの触媒の使用によつて惹起される装置の腐食等の問題が解決された。

代理人 清水

